

PREPARATION OF PHTHALIC ANHYDRIDE FROM O-XYLENE**Patent number:** DE4013051**Publication date:** 1991-11-07**Inventor:** AICHINGER HEINRICH DR (DE); RUPPEL WILHELM DR (DE); SEUBERT ROLF DR (DE); BOEHNING KARL-HEINZ DR (DE); SCHEIDMEIR WALTER DR (DE); SCHMIDT JOHANNES DR (DE); SCHWARZMANN MATTHIAS DR (DE)**Applicant:** BASF AG (DE)**Classification:****- international:** **B01J23/22; B01J27/198; C07C51/265; B01J23/16; B01J27/14; C07C51/16;** (IPC1-7): B01J23/22; B01J27/198; C07D307/89**- european:** B01J23/22; B01J27/198; C07C51/265**Application number:** DE19904013051 19900424**Priority number(s):** DE19904013051 19900424**Also published as:**

EP0453951 (A1)

US5225574 (A1)

JP4224573 (A)

EP0453951 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for DE4013051

Abstract of corresponding document: **US5225574**

Phthalic anhydride is prepared in a multiple tube reactor provided with separate salt baths, the temperature of the salt bath used for cooling the first layer of catalyst, as regarded in the direction of flow of the reaction mixture, being from 2 DEG to 20 DEG C. higher than that of the salt bath(s) associated with the following layer(s).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 40 13 051 A 1**

⑤① Int. Cl.⁵:
C 07 D 307/89
B 01 J 23/22
B 01 J 27/198

⑳ Aktenzeichen: P 40 13 051.7
㉔ Anmeldetag: 24. 4. 90
㉕ Offenlegungstag: 7. 11. 91

DE 40 13 051 A 1

㉗ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉘ Erfinder:
Aichinger, Heinrich, Dr., 6800 Mannheim, DE;
Ruppel, Wilhelm, Dr., 6830 Schwetzingen, DE;
Seubert, Rolf, Dr., 6710 Frankenthal, DE; Boehning,
Karl-Heinz, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE; Scheidmeir,
Walter, Dr., 6703 Limburgerhof, DE; Schmidt,
Johannes, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE;
Schwarzmann, Matthias, Dr., 6703 Limburgerhof, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol

⑤⑦ Herstellung von Phthalsäureanhydrid in einem mit getrennten Salzbadern ausgestatteten Röhrenreaktor, wobei die in Strömungsrichtung erste Katalysatorschicht mit einer von 2 bis 20°C höheren Salzbadtemperatur als die folgende Schicht oder die folgenden Schichten betrieben wird.

DE 40 13 051 A 1

Die Erfindung betrifft ein vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch katalytische Gasphasenoxidation von o-Xylol unter Verwendung von Vanadinpentoxid, Titandioxid, Antimon, Rubidium und/oder Cäsium und/oder Phosphor enthaltenden Trägerkatalysatoren mit 2 oder mehreren Reaktionszonen mit erhöhter Salzbadtemperatur in der ersten Reaktionszone gegenüber der in der zweiten oder folgenden Reaktionszonen.

Bekanntlich wird Phthalsäureanhydrid nach großtechnischen Verfahren durch katalytische Luftoxidation von o-Xylol in Festbetröhrrenreaktoren hergestellt. Als Katalysatoren sind für diese Verfahren insbesondere Trägerkatalysatoren geeignet, die aus einem z. B. kugelförmigen inerten Träger und der darauf in dünner Schicht aufgebracht katalytisch wirksamen Masse aus Vanadinpentoxid und Titandioxid bestehen. Solche Katalysatoren werden z. B. in der DE-PS 14 42 590 beschrieben. Man hat auch schon Trägerkatalysatoren verwendet, deren katalytische Masse mit Phosphor (DE-OS 17 69 998) bzw. mit Rubidium und/oder Cäsium (DE-PS 24 36 009 und DE-PS 25 47 624) dotiert ist.

Bei diesen bekannten Verfahren verfährt man im allgemeinen so, daß man ein Gemisch aus einem Sauerstoff enthaltenden Trägergas, wie Luft, und dem zu oxidierenden Kohlenwasserstoff durch eine Vielzahl der in dem Reaktor angeordneten Rohre leitet, in welchen sich der Katalysator befindet. Zur Temperaturregelung sind die Rohre mit einer Salzschnmelze umgeben, in der man eine Temperatur von 350 bis 420°C einhält. Bei dieser Arbeitsweise werden störende Nebenprodukte gebildet, die sich von dem gewünschten Phthalsäureanhydrid nur schwer abtrennen lassen und die die Qualität des Phthalsäureanhydrids beeinträchtigen. Es ist dies bei der Phthalsäureanhydridherstellung aus o-Xylol vor allem Phthalid.

Die Bildung dieser Nebenprodukte fällt umso höher aus, je mehr die Beladung der Luft mit dem zu oxidierenden Kohlenwasserstoff gesteigert wird. Für eine wirtschaftliche Herstellung sind aber hohe Beladungen der Luft mit den zu oxidierenden Kohlenwasserstoffen erwünscht. Unter hohen Beladungen versteht man Beladungen, die über die untere Explosionsgrenze des Gemischs aus Luft und Kohlenwasserstoff hinausgehen, wie Beladungen von 44 bis 100 g o-Xylol je m³ Luft.

Die Entstehung der Nebenprodukte läßt sich z. B. dadurch zurückdrängen, daß man die Oxidation bei geringeren Gasdurchsätzen (längere Verweilzeit) oder niedrigeren Kohlenwasserstoffbeladungen der Luft durchführt. Dabei sinken jedoch die Ausbeuten an Phthalsäureanhydrid und die Reaktordurchsätze.

Eine Verbesserung des Verfahrens zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Luftoxidation von o-Xylol stellte daher der Einbau von mindestens 2 verschiedenen Katalysatoren pro Reaktionsrohr dar (DE-PS 25 46 268). Bei diesem Verfahren wird bei Temperaturen von 350 bis 500°C o-Xylol mit Luft über ein Katalysatorbett geleitet, in dem der Katalysator der ersten 25 bis 50 Volumenprozent des Katalysatorvolumens in Strömungsrichtung des Gemisches aus o-Xylol und Luft in der aktiven Masse Rubidium oder Cäsium, aber keinen Phosphor und der restliche Katalysator in der aktiven Masse Phosphor, aber kein Rubidium oder Cäsium enthält. Nach diesem Verfahren wird die katalytische Oxidation der Kohlenwasserstoffe z. B. auf an sich bekannte Weise in einem Röhrenreaktor mit Salzbadküh-

lung bei Temperaturen von 350 bis 500°C, vorzugsweise 350 bis 400°C des Salzbad, durchgeführt. Die von dem Salzbad umgebenen Rohre des Reaktors, die einen Durchmesser von 18 bis 40 mm und eine Länge von 2 bis 3,5 m aufweisen, sind mit dem Katalysator gefüllt. Der Katalysator ist ein Trägerkatalysator, der aus einem katalytisch inerten Träger mit einem Durchmesser von 3 bis 13 mm und der darauf in dünner Schicht aufgetragenen katalytischen Masse besteht. Der Träger hat z. B. die Gestalt einer Kugel oder vorteilhaft Ringform. Er besteht aus gesinterten oder geschmolzenen Silikaten, Porzellan, Tonerde, Siliziumcarbid oder Quarz. Die katalytisch aktive Masse, die den Träger mit einer Schichtdicke von 0,05 bis 1 mm überzieht, enthält z. B. 1 bis 30 Gew.-% Vanadinpentoxid und 70 bis 99 Gew.-% Titandioxid. Sie kann gegebenenfalls noch geringe Mengen, z. B. bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die katalytische Masse, an Antimon, Zirkon oder Zinn, Phosphor, Rubidium oder Cäsium, z. B. in Form ihrer Oxide enthalten. Die aktive Masse macht etwa 3 bis 50 Gew.-% des fertigen Trägerkatalysators aus.

Bei diesem Verfahren befinden sich 2 oder mehrere verschiedene Katalysatoren in einem bezüglich der Salzkreisläufe und damit hinsichtlich der Temperaturführung ungeteilten Rohrbündelreaktor, wobei die Rohre mit einer Salzschnmelze umgeben sind, in der man eine bestimmte einheitliche Temperatur im Bereich von 350 bis 420°C einhält.

Seit Reaktoren mit zwei- oder mehrstufigem Salzbad und individueller Rohrdimensionierung als kompakte Einheit großtechnisch realisierbar (z. B. DE-PS 22 01 528) geworden sind, kann ein Reaktionsrohr in zwei oder mehrere Abschnitte eingeteilt werden mit jeweils eigener Salzbadtemperatur, eigenem Rohrdurchmesser und eigenem Katalysator.

Dementsprechend wurden bereits Reaktionsführungen mit 2 Salzkreisläufen für die Oxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid (Wellauer et al., Chem. Eng. Sci. 41, 765 (1986) und die Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid (DE-OS 28 30 765) vorgeschlagen. In beiden Fällen soll jedoch zwingend die Temperatur am Reaktorausgang gegenüber der Temperatur am Reaktoreingang erhöht werden, d. h. die Salzbadtemperatur der ersten Reaktionszone ist niedriger als die der zweiten Zone. Die Nacharbeitung des Verfahrens dieser Patentschrift unter Verwendung handelsüblicher Katalysatoren ergab jedoch keine Verbesserung gegenüber einer einstufigen Fahrweise.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man verbesserte Ausbeuten mit einem Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Oxidation von o-Xylol im Rohrbündelreaktor in mindestens zwei in Strömungsrichtung aufeinanderfolgenden Reaktionszonen mit getrennter Salzbadkühlung an mit katalytisch aktiven, Vanadinpentoxid, Titandioxid, Antimon, Rubidium und/oder Cäsium und/oder Phosphor enthaltenden Massen beschichteten Trägerkatalysatoren, bei dem man das o-Xylol mit Luft über den Katalysator bei Temperaturen von 320 bis 380°C leitet, erzielt, wenn die Salzbadtemperatur der ersten Reaktionszone in Strömungsrichtung des Reaktionsgemisches mit 30 bis 75 Volumenprozent des gesamten Katalysatorvolumens um 2 bis 20°C höher gehalten wird als die Salzbadtemperatur der verbleibenden Reaktionszone oder Reaktionszonen mit 25 bis 70 Volumenprozent des gesamten Katalysatorsystems, wobei die Salzbadtemperatur für die erste Reaktionszone innerhalb des genannten Bereichs von 320 bis 380°C so eingestellt wird, daß nahezu

vollständiger Umsatz, z. B. mehr als 99,5%iger Umsatz, des o-Xylols bei maximaler Ausbeute erfolgt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung verwendet man 2 durch getrennte Salzbadern gekühlte Reaktionszonen, wobei die Salzbadtemperatur des ersten Salzbadens bevorzugt 2 bis 15°C und insbesondere 5 bis 15°C über der des zweiten Salzbadens liegt.

Die für die Reaktionszonen verwendeten Katalysatoren sind z. B. die in den eingangs genannten Patentschriften (auf die hiermit Bezug genommen wird) beschrieben, an sich bekannten Vanadiumoxid auf einem unporösen inerten Träger enthaltenden Katalysatoren. Werden nach der weiter bevorzugten Arbeitsweise 2 verschiedene Katalysatoren in den aufeinanderfolgenden Reaktionszonen verwendet, so enthält der Katalysator in der ersten Reaktionszone zweckmäßig zusätzlich Rubidium und/oder Cäsium wie in der DE-PS 24 36 009 beschrieben, der Katalysator der zweiten Zone vorteilhaft Phosphor gemäß DE-PS 17 69 998. Der Einfachheit halber wird im Hinblick auf weitere Einzelheiten auf die beiden genannten Patentschriften Bezug genommen.

Wie bereits erwähnt, ist das erfindungsgemäße Verfahren besonders vorteilhaft, wenn die Beladung der Luft mit o-Xylol über die untere Explosionsgrenze, d. i. über 44 g/m³ Luft hinausgeht und besonders, wenn sie 60 g/m³ und mehr beträgt.

Beispiele

Herstellung des Katalysators

Der Katalysator I besteht aus Steatitkugeln des Durchmessers 4,3 mm und einer aktiven Masse mit der Schichtdicke 0,1 mm. Die nach den Angaben der DE-PS 25 47 624 Beispiele aufgebraachte aktive Masse besteht aus 7,00 Gew.-% Vanadinpentoxid, 2,5 Gew.-% Antimonoxid und 0,16 Gew.-% Rubidium. Die restliche aktive Masse besteht aus Titandioxid (Anatas).

Herstellung des Katalysators II

Der Katalysator II besteht aus Steatitkugeln des Durchmessers 4,3 mm und einer aktiven Masse mit der Schichtdicke 0,1 mm. Die nach DE-PS 25 47 624 aufgebraachte aktive Masse besteht aus 7,0 Gew.-% Vanadinpentoxid, 2,5 Gew.-% Antimonoxid und 0,5 Gew.-% Phosphor. Die restliche aktive Masse besteht aus Titandioxid (Anatas).

Oxidation

0,75 m des Katalysators II und darüber, zum Rohreingang hin, 0,90 m des Katalysators I werden in einen 1,95 m langen, abschnittsweise mit getrenntem Salzbad ausgestatteten Rohrreaktor mit einer lichten Weite der Rohre von 15 mm eingefüllt. Durch das Rohr werden bei Katalysatorbelastungen (GHSV) von 2850⁻¹ Reaktionsmischungen mit Beladungen von etwa 60 g o-Xylol/Nm³ Luft über Katalysator I und II (in dieser Reihenfolge) geleitet.

Vergleichsbeispiel 1

In dem oben beschriebenen Reaktor wurden die Katalysatoren I und II bei nur einer Reaktortemperatur betrieben. Dabei wurden die in folgender Tabelle zusammengefaßten Ergebnisse erhalten.

Reaktortemperatur [°C]	Beladung [g] o-Xylol/Nm ³ Luft	Ausbeute Phthalsäure- anhydrid (PSA) [mol-%] (nach Destillation)
358	60	76,0
357	60	76,5
356	60	76,4

Vergleichsbeispiel 2

In dem oben beschriebenen Reaktor wurden die Katalysatoren I und II bei jeweils unterschiedlicher Salzbadtemperatur betrieben, wobei die Salzbadtemperatur, mit der der Katalysator I gekühlt wird, niedriger gehalten wurde als die Salzbadtemperatur für Katalysator II. Dabei wurden die in folgender Tabelle zusammengefaßten Ergebnisse erhalten.

Reaktortemperatur [°C] Katalys. I	Reaktortemperatur [°C] Katalys. II	Beladung [g] o-Xylol/Nm ³ Luft	Ausbeute PSA [mol-%] (nach Destillation)
354	356	60	72,2
354	355	60	72,6
353	355	60	71,3
350	356	60	kein vollständiger Xylosumsatz

Ausführungsbeispiel

In dem oben beschriebenen Reaktor wurden die Katalysatoren I und II bei jeweils unterschiedlicher Salzbadtemperatur betrieben, wobei die Salzbadtemperatur, mit der der Katalysator I gekühlt wird, höher gehalten wurde als die Salzbadtemperatur für Katalysator II. Dabei wurden die in folgender Tabelle zusammengefaßten Ergebnisse erhalten. Die Ausbeuten an Phthalsäureanhydrid waren höher als die im Vergleichsbeispiel erhaltenen Ausbeuten beim Betrieb beider Katalysatoren bei nur einer einheitlichen Salzbadtemperatur.

Reaktortemperatur [°C] Katalys. I	Reaktortemperatur [°C] Katalys. II	Beladung [g] o-Xylol/Nm ³ Luft	Ausbeute PSA [mol-%] (nach Destillation)
357	350	60	78,2
358	345	60	78,2
359	345	60	77,5
359	344	60	78,3
359	343	60	78,6
359	342	60	78,7

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Oxidation von o-Xylol im Rohrbündelreaktor in mindestens zwei in Strömungsrichtung aufeinanderfolgenden Reaktionszonen mit getrennter Salzbadkühlung an mit katalytisch aktiven, Vanadinpentoxid, Titandioxid, Antimon, Rubidium und/oder Cäsium und/oder Phosphor enthaltenen Massen beschichteten Trägerkatalysatoren, wobei man das o-Xylol mit Luft über den Katalysa-

tor bei Temperaturen von 320 bis 380°C leitet, dadurch gekennzeichnet, daß die Salzbadtemperatur der ersten Reaktionszone in Strömungsrichtung des Reaktionsgemisches mit 30 bis 75 Volumenprozent des gesamten Katalysatorvolumens um 2 bis 20°C höher gehalten wird als die Salzbadtemperatur der verbleibenden Reaktionszone oder Reaktionszonen mit 25 bis 70 Volumenprozent des gesamten Katalysatorvolumens, wobei die Salzbadtemperatur für die erste Reaktionszone innerhalb des genannten Bereiches von 320 bis 380°C so eingestellt wird, daß nahezu vollständiger Umsatz des o-Xylols bei maximaler Ausbeute erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Reaktor mit 2 Reaktionszonen, die durch getrennte Salzbad gekühlt werden, verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in der ersten und der zweiten oder folgenden Reaktionszone den gleichen Katalysator verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in der ersten und zweiten oder folgenden Reaktionszonen verschiedene Katalysatoren verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator der zweiten Reaktionszone zusätzlich Phosphor enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator der ersten Reaktionszone zusätzlich Rubidium und/oder Cäsium enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verfahren mit einer Beladung des Reaktionsgemisches von mindestens 60 g o-Xylol pro m³ Luft durchführt.

40

45

50

55

60

65